第 28 卷 第 4 期
2016年 7 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4
Jul. 2016

复合添加La,Ce和Sm对AZ91D合金在NaCl溶液中腐蚀行为影响的研究

刘红霞 杨纲文 郑 鑫 张小联

赣南师范学院 江西省镁合金材料工程技术研究中心 赣州 341000

摘要：利用X射线衍射 (XRD)、带能谱 (EDS) 的扫描电镜 (SEM)、腐蚀失重实验、极化曲线等方法，研究了1.0% La，0.7%Ce和3.0%Sm对AZ91D合金腐蚀行为的影响，并对其腐蚀机理进行了分析。结果表明：添加La，Ce和Sm后可以细化合金；在AZ91D中添加稀土元素La，Ce和Sm后，合金的自腐蚀电位高，自腐蚀电流低，阴阳极Tafel斜率大，合金耐腐蚀性能明显提高，其腐蚀速率略低于添加单一稀土元素Sm的合金。

关键词：腐蚀失重 极化曲线 AZ91D La Ce Sm 耐腐蚀性能

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)04-0346-05

Effect of Addition of La, Ce and Sm on Corrosion Behavior of AZ91D Alloy in NaCl Solution

LIU Hongxia, YANG Gangwen, ZHENG Xin, ZHANG Xiaolian

Magnesium Alloy Materials Engineering Technical Research Center of Jiangxi Province, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China

Abstract: The influence of simultaneous addition of 1.0La, 0.7Ce and 3.0Sm (mass fraction, %) on corrosion behavior of AZ91D alloy was studied by means of corrosion loss test and polarization curve as well as XRD, SEM with EDS etc, and then the corrosion mechanism was also interpreted. The results show that the addition of La, Ce and Sm can refine the alloy. After the addition of La, Ce and Sm, the AZ91D alloy exhibited higher free-corrosion potential, lower free-corrosion current, bigger Tafel slope and higher corrosion resistance performance, but which is slightly lower than the alloy with the addition of single rare earth Sm.

Key words: corrosion loss, polarization curve, AZ91D, La, Ce, Sm, corrosion resistance performance

1 前言

镁合金作为“21世纪轻质、绿色的结构材料”，具有轻比重、高比强度、高比刚度、高阻尼、高导热等优点，并且能减震降噪，抗电磁波辐射，加工、回收时不易产生污染[1-4,13]。但是上世纪70年代镁合金逐渐淡出航天领域，其主要原因是镁合金的耐腐蚀性能差[4,5,13]。大量的研究表明[6-9]，合金元素加入到镁合金中会明显地改善合金的性能。特殊的核外电子排布赋予稀土 (RE) 元素特殊的化学性质，享有“工业维生素”的美誉，是镁合金合金化最合适、最具有发展潜力的元素之一[3]。吴国华等[10]研究了稀土La对AZ91D镁合金在NaCl溶液中耐蚀性的影响，结果表明：在AZ91D合金中加入1.0%La后，合金中形成了条状的$Al_{11}La_3$和块状的Al_8LaMn_4相，它们都属于阴极耐蚀相；在粗大第二相周围形成的层片状β相，可以阻碍合金的的腐蚀过程，提高合金的耐蚀性能。

定稿日期：2015-10-27
基金项目：国家自然科学基金项目 (51464002) 资助
作者简介：刘红霞，女，1988年生，硕士生
通讯作者：张小联，E-mail：zhlxyzw@126.com，研究方向为熔盐电解法制备稀土中间合金、高性能稀土镁合金
DOI：10.11903/1002.6495.2015.287

艾庐山等[11]研究了添加稀土Ce对AZ91D镁合金组织的影响，结果表明：加入0.4%Ce，β相呈断续网状分布，加入0.8%Ce，离异共晶β相基本上转变为颗粒状，分布较均匀，加入1.2%Ce后，枝晶变细，共晶β相完全转变为颗粒相；分布于晶界处的杆状化合物为$Al_{10}Ce_2Mn_7$相。王浩等[12]研究了稀土Sm对AZ80镁合金腐蚀性能的影响，结果表明：加入Sm后，合金的自腐蚀电位升高，自腐蚀电流密度减小，合金腐蚀速率下降；当加入0.6%Sm后，合金腐蚀速率为原始合金的25%。本论文研究了复合稀土元素La、Ce和Sm对AZ91D镁合金腐蚀性能的影响。

2 实验方法

实验所用材料为AZ91D、Mg-30%Sm、Mg-30%Ce、Mg-30%La合金。采用真空熔炼的方法制备目标合金AZ91D、AZ91D+3.0%Sm、AZ91D+1.0%La+0.7%Ce+3.0%Sm。为了方便，将3种实验合金依次命名为A、AS、ALCS。经过等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分析，测得目标合金的实际成分含量，结果如表1所示。

失重腐蚀试样尺寸为Φ18×1.5 mm。在MP-28金相试样磨抛机上，依次用600#、1200#的金相氧化铝耐水砂纸用水砂磨 (防止过热而引起金属组织的变化) 的方式进行打磨，磨好后用自来水、去离子水清洗，再用蘸有无水乙醇的棉签将其擦拭，用电吹风干燥 (用冷风) 后放在干净的滤纸上，用分析天平称量质量 (m_1) 并做好记录。在室温下将实验试样分别用棉线悬挂后浸泡于250 ml 5%NaCl溶液的烧杯中，经不同的腐蚀时间 (24，48，72，96和120 h) 后，再把试样浸入到铬酸溶液 (20 g/L $AgNO_3$+200 g/L CrO_3) 中浸泡10 min后取出，经自来水、去离子水冲洗后浸泡于无水乙醇中数分钟，将试样用电吹风吹干后称重。合金腐蚀速率的计算[14]见式1所示。

$$\upsilon = \frac{m_1 - m_2}{s \cdot t} \qquad (1)$$

式中：υ为金属的腐蚀速率，g·m^{-2}·h^{-1}；m_1为腐蚀前合金试样的质量，g；m_2为腐蚀后经清洗干燥后试样的质量，g；s为试样的有效工作面积，m^2；t为试样的腐蚀时间，h。

使用Nikon ECLIPSO MA100倒置金相显微镜观察合金的光学显微结构。使用FEI-450带能谱 (EDS) 分析的扫描电镜 (SEM) 观察合金的微观组织，并进行微区成分含量分析。采用D8-Advance-X射线衍射仪 (XRD) 对合金的物相组成进行分析。

采用CS350电化学工作站进行动电位扫描，采用三电极测试体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极，工作电极为A、AS、ALCS合金试样，电解质为5%(质量分数)NaCl溶液，实验在室温下进行，电位扫描范围为−0.1~0.1 V，扫描速率为2.0 mV/s。

3 结果与分析

3.1 合金物相组成及微观组成分析

从XRD (图1) 分析结果可以看出，AZ91D合金的主要物相组成为α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$，添加Sm后合金试样的物相组成为α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$、Al_2Sm，添加复合稀土元素La、Ce、Sm后，合金的物相组成除了α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$、Al_2Sm相外，还会形成$AlCe_3$以及$Al_{11}La_3$相。

图2为合金的光学显微组织。图2a中大块灰色区域为α-Mg基体，粗大的枝状组织为β-$Mg_{17}Al_{12}$。图2b和c分别为加入单一稀土元素Sm、复合稀土元素La、Ce、Sm后的合金的金相图片，从图中可以看出加入Sm后，第二相β-$Mg_{17}Al_{12}$的体积分数有所减少，β-$Mg_{17}Al_{12}$有所细化，呈现半连续状态；与只加入

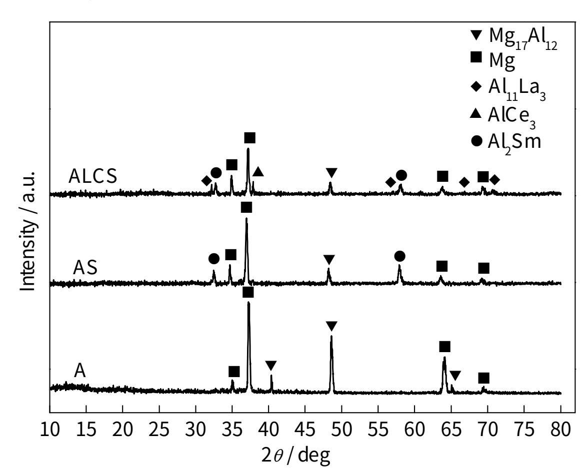


图1 添加单一及复合稀土元素后合金的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of alloys which were adding single and mischmetal rare earth

表1 目标合金的实际化学成分含量

Table 1 Actual chemical compositions of target alloys

(mass fraction / %)

Alloy	Al	Zn	Cu	Fe	Si	Mn	La	Ce	Sm	Mg
A	9.6806	0.7856	0.0095	0.0043	0.0047	0.1899	---	---	---	Bal.
AS	9.6753	0.7827	0.0093	0.0045	0.0048	0.1902	---	---	2.6712	Bal.
ALCS	9.6734	0.7818	0.0094	0.0045	0.0051	0.1901	0.9826	0.6580	2.6196	Bal.

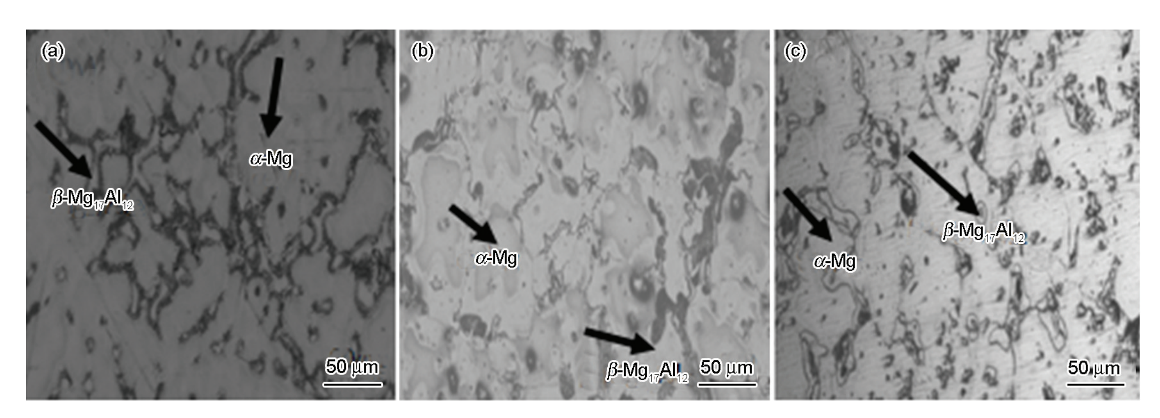


图2 添加单一及复合稀土元素后合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of alloys which were adding single and mischmetal rare earth: (a) alloy A; (b) alloy AS; (c) alloy ALCS

Sm的合金相比，当加入La，Ce和Sm后，合金中的第二相有所增加，且较均匀的分布在晶界边上，另外合金中还出现了一些杆状及颗粒状的相，结合XRD的分析结果，可以初步确定为$Al_{11}La_3$、$AlCe_3$。分析认为[15]，合金的腐蚀速率加快的原因是：不连续且体积分数小的β相起阴极作用；合金的腐蚀速率减慢的原因是：连续、体积分数较大且均匀分布的β相起阳极作用，抑制了腐蚀的扩散。

对3种合金进行SEM及EDS分析，如图3~5所示。表2~4为EDS分析结果，分别表示图3~5中各个点的具体元素含量。其中图3为合金A的SEM像；图4为合金AS的SEM像；图5为合金ALCS的SEM像。图中呈岛状分布的为β-$Mg_{17}Al_{12}$相，灰色区域为α-Mg基体，亮白色组织为Al-RE中间相。其中图4中，A点为α-Mg相，B、C两点均为亮白色的块状的Al_2Sm相，D点为β-$Mg_{17}Al_{12}$相，图4b为图4a中C点的局部SEM像；图5中，A、B两点分别为α-Mg相、β-$Mg_{17}Al_{12}$相，C、D、E点分别为块状的Al_2Sm、杆状的$Al_{11}La_3$、针状的$AlCe_3$相。图5b为图5a中C点的局部SEM像。在AZ91D合金中加入单一稀土元素Sm后，合金中形成的Al-RE相为Al_2Sm，而在AZ91D合金中加入复合稀土元素La，Ce和Sm后，合金中形成的Al-RE相有3种：Al_2Sm，$Al_{11}La_3$和$AlCe_3$相。当Sm加入AZ91合金中时，会优先与Al结合形成Al_2Sm弥散颗粒质点[16]，因此在AS合金中会有块状的Al_2Sm相形成。由于La的固溶度小于Sm的 (5.8%)，所以当微量的La固溶在Mg中时，剩余的La就会结合Al形成针状或团状的$Al_{11}La_3$相[17]，$Al_{11}La_3$相以强化相形态优先于第二相析出，起到钉扎作用，细化了合金晶粒；并且在合金凝固过程中，由于La的溶解度的降低使La在晶界上析出，起到了晶粒细化、弥散强化的作用；在合金中加入的Ce可以与Al结合形成$AlCe_3$相，使合金腐蚀表面的活性点减少，还可以细化合金。这些因素都可导致ALCS合金的耐腐蚀性能较其AS合金的高，A合金的耐腐蚀性能最低。

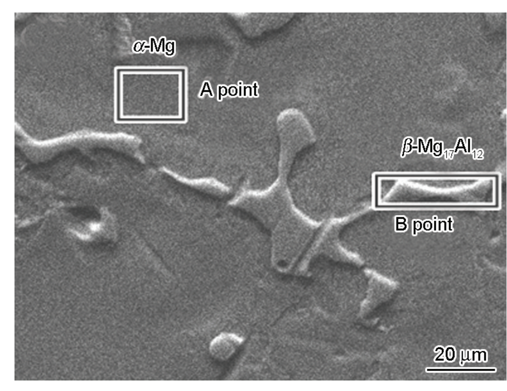


图3 原始合金A(AZ91D) 的SEM像

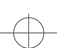
Fig.3 SEM image of original alloy A

3.2 失重腐蚀速率

合金的腐蚀速率与腐蚀时间的关系如图6所示。从图6中可以看出A合金的腐蚀速率远高于AS、ALCS合金的腐蚀速率，而AS、ALCS合金的腐蚀速率则非常接近，但是ALCS的略低于AS合金的腐蚀速率，由此可见，在合金中加入合金化元素后可以大大地降低合金的腐蚀速率，而相比于在合金中单纯加入Sm，在合金中加入复合稀土元素La，Ce和Sm后合金更耐腐蚀。合金系列的耐腐蚀性能顺序为：ALCS＞AS＞A。在合金的初期腐蚀阶段中，合金的腐蚀速率呈下降趋势的原因如下[18]：目标合金在腐蚀液中腐蚀，首先会形成并加厚合金表面的钝化膜，接着腐蚀液中的Cl^-才会侵入合金中，并形成点蚀。由此可见在合金中加入复合稀土元素La，Ce和Sm后可以有效地提高合金的耐腐蚀性。

3.3 极化曲线

图7为3种合金在5%NaCl中的动电位极化曲线。由图可得，加入复合稀土元素La，Ce和Sm后的



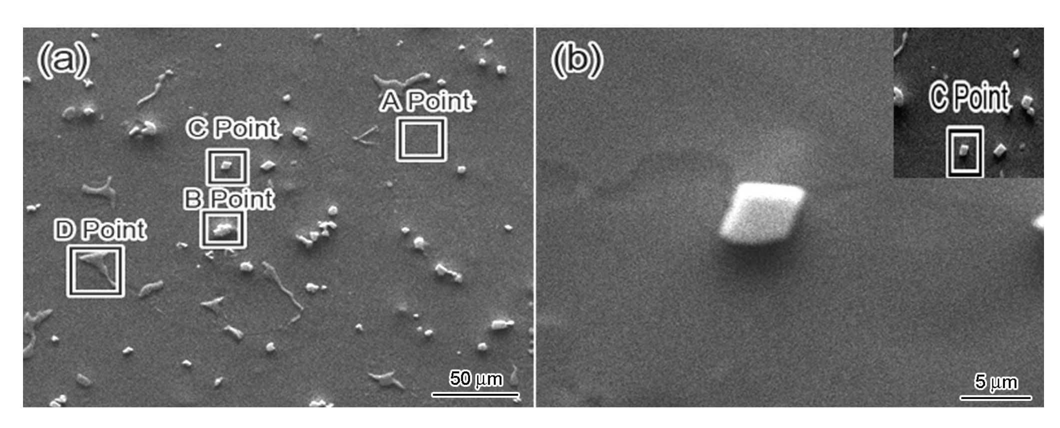


图4 添加单一稀土Sm后合金的SEM像

Fig.4 SEM images of alloy which was adding single rare earth Sm: (a) alloy AS; (b) amplication of C point

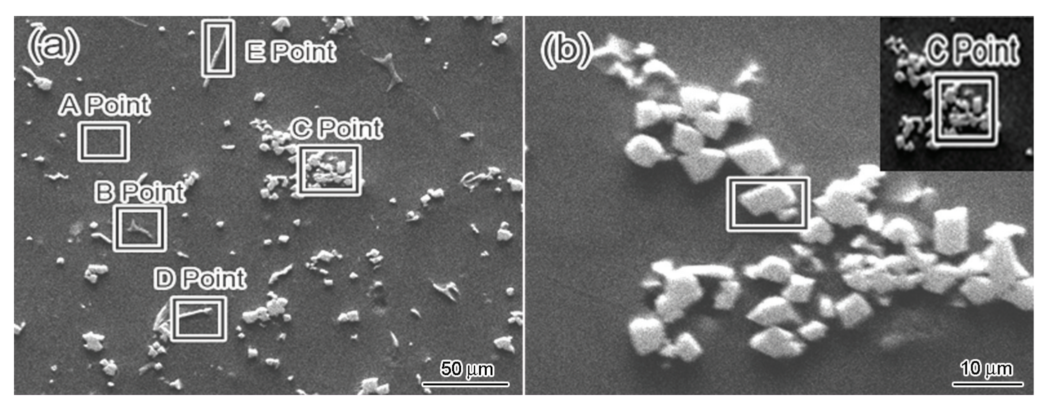


图5 添加复合稀土元素La、Ce、Sm后合金的SEM像

Fig.5 SEM images of alloy which was adding mischmetal rare earth La、Ce、Sm: (a) alloy ALCS; (b) amplication of C point

表2 图3中各点的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis results of every points in Fig.3

Position	Mg	Al	Phase
A Point	99.23	0.77	α-Mg
B Point	65.07	34.93	β-$Mg_{17}Al_{12}$

表3 图4中各点的EDS分析结果

Table 3 EDS analysis results of every points in Fig.4

Position	Mg	Al	Sm	Phase
A Point	99.56	0.36	0.08	α-Mg
B Point	20.62	53.63	25.85	Al_2Sm
C Point	19.25	56.56	24.19	Al_2Sm
D Point	75.32	24.68	0.00	β-$Mg_{17}Al_{12}$

合金，相比于加入单一稀土元素Sm的合金，其腐蚀电位向正方向偏移。加入复合稀土元素La，Ce和Sm可以使合金的自腐蚀电位E_{corr}正移，主要有以下几个原因：(1) 两元素间电负性差值越大，结合力就越大，越易形成金属间化合物，由于Sm与Mg的电负性差远小于Sm与Al的电负性差，因此当Sm加入

表4 图5中各点的EDS分析结果

Table 4 EDS analysis results of every points in Fig.5

Position	Mg	Al	La	Ce	Sm	Phase
A Point	99.02	0.92	0.00	0.00	0.06	α-Mg
B Point	72.96	27.04	0.00	0.00	0.00	β-$Mg_{17}Al_{12}$
C Point	20.39	52.18	0.00	0.00	27.43	Al_2Sm
D Point	46.67	40.93	12.4	0.00	0.00	$Al_{11}La_3$
E Point	20.53	23.25	0.00	56.22	0.00	$AlCe_3$

AZ91合金中时，会优先与Al结合形成热力学稳定性好、高熔点的Al_2Sm弥散颗粒质点，有利于提高合金的耐腐蚀性能。(2) 由于La的固溶度小于Sm的，所以当微量的La固溶在Mg中时，剩余的La就会结合Al形成针状或团状的$Al_{11}La_3$相，$Al_{11}La_3$相以强化相形态优先于第二相析出，起到钉扎作用，细化了合金晶粒。(3) 在合金中加入的Ce可以与Al结合形成$AlCe_3$相，使合金腐蚀表面的活性点减少，还可以细化合金。对图7极化曲线的数据进行Tafel拟合，结果如表5所示。合金中加入复合稀土元素后，其

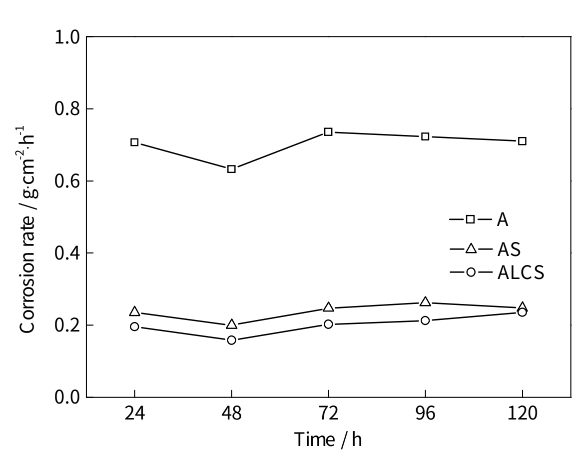


图6 AZ91D+x%RE合金的腐蚀速率随腐蚀时间的变化

Fig.6 Corrosion rate of AZ91D+x%RE alloy with corrosion time

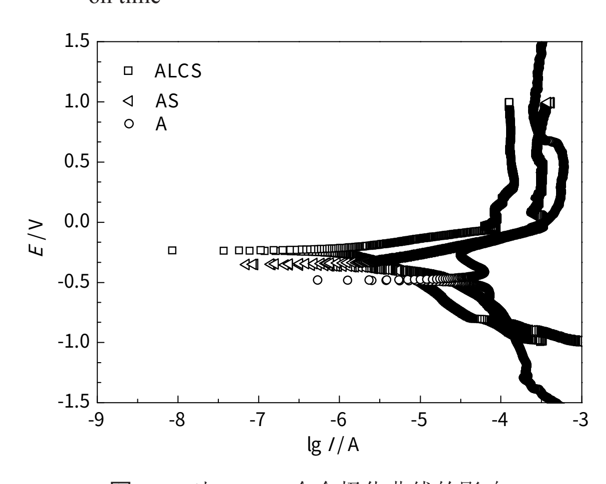


图7 RE对AZ91D合金极化曲线的影响

Fig.7 Effect of RE on polarization curves of AZ91D alloy

表5 Tafel拟合后的具体数值

Table 5 Specific values after Tafel fitting

Alloy	B_a / mV	B_c / mV	I_{cor} / Amp·cm^{-2}	E_{cor} / V
A	134.29	148.35	2.1953×10^{-6}	−0.9316
AS	287.19	403.641	1.6943×10^{-6}	−0.1769
ALCS	309.12	439.38	1.4296×10^{-6}	−0.1278

自腐蚀电流密度小于AS合金以及原始合金，而合金的腐蚀速率与自腐蚀电流密度呈正比关系，这也说明加Sm后的合金腐蚀速率小于空白合金的，因此加Sm有利于提高合金的耐腐蚀性。从热力学角度出发，自腐蚀电位的提高，可以从一定程度上提高合金的耐腐蚀性能。通过对比几种合金极化曲线阴阳极的Tafel斜率B_c、B_a可知：ALCS合金的B_c、B_a大于其他合金。综上所述，ALCS的耐腐蚀性能最好。

4 结论

(1) A合金的主要物相组成为α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$，AS合金的的物相组成为α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$、Al_2Sm，ALCS合金的物相组成除了α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$、Al_2Sm相外，还会形成$AlCe_3$以及$Al_{11}La_3$相。

(2) Al_2Sm相为亮白色的块状组织，$Al_{11}La_3$相为杆状组织，$AlCe_3$相为针状组织。其中$Al_{11}La_3$相可起到钉扎作用，细化合金晶粒；$AlCe_3$相使合金腐蚀表面的活性点减少，也可细化合金。

(3) ALCS合金的E_{cor}高，I_{cor}低，阴阳极Tafel斜率大。合金系列的耐腐蚀性能顺序为：ALCS＞AS＞A。

参考文献

[1] 丁文江. 镁合金应用现状及发展趋势 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2013, 45
[2] 刘胤, 刘时美, 于鲁萍等. 镁合金的腐蚀与微弧氧化膜层研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 99
[3] 唐定骧, 刘余久, 张洪杰. 稀土金属材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011, 504
[4] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 78
[5] 夏兰廷, 高珊, 罗小萍. 影响镁合金腐蚀性能的因素分析 [J]. 铸造, 2005, 54(8): 794
[6] 闫蕴琪, 张廷杰, 邓炬. 耐热镁合金的研究现状与发展方向 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(6): 561
[7] 谢建昌, 李全安, 李建弘. 耐热镁合金及其开发思路 [J]. 铸造技术, 2008, 29(1): 124
[8] 林河成. 金属钐材料的生产应用及市场 [J]. 四川稀土, 2007, (2): 17
[9] 石凯, 王日初, 彭超群等. 应用稀土提高AZ91镁合金性能的研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(2): 81
[10] 吴国华, 樊昱, 翟春泉. 稀土La对AZ91D镁合金在NaCl溶液中耐蚀性的影响 [J]. 金属学报, 2008, 44(10): 1247
[11] 艾庐山, 袁森, 康彦. 添加稀土Ce对AZ91D镁合金组织的影响 [J]. 稀有金属快报, 2006, 25(2): 31
[12] 王浩, 文九巴, 贺俊光. 微量稀土Sm对AZ80镁合金腐蚀性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34(4): 41
[13] 徐宏妍, 第五江涛, 刘霞等. ZK60镁合金在卤化钠溶液中的腐蚀行为研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(3): 245
[14] 刘生发, 王慧源, 徐萍. 钕对AZ91镁合金耐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2006, 55(3): 296
[15] 林翠. 金属材料在典型污染大气环境中初期腐蚀行为和机理研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2004
[16] 李克杰, 李全安, 井晓天. Sm对Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd合金组织和性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 96
[17] 张金玲. AZ91镁合金精炼及La对其改性作用的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2007: 3
[18] 吴道高, 颜世宏. 稀土Sm对AZ92镁合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 199

